

Patent/Publication: JP62025159A SULFONATED POLYARYL ETHER SULFONE SOLUTION, PRODUCTION OF ASYMMETRIC SEMIPERMEABLE MEMBRANE AND PURIFYING METHOD

## Bibliography

### DWPI Title

Solns. of sulphonated poly:aryl-ether-sulphone(s) in 3-component solvents, used to mfr. asymmetric semipermeable membranes for reverse osmosis or ultrafiltration

### English Title

SULFONATED POLYARYL ETHER SULFONE SOLUTION, PRODUCTION OF ASYMMETRIC SEMIPERMEABLE MEMBRANE AND PURIFYING METHOD

### Assignee/Applicant

Standardized: **ICI PLC**

### Inventor

PIITAA TAUNZENDO KAADEYUU; DEIBITSUDO ROBAATO HOOMUZU; JIYON UIRIAMU SUMISU

### Publication Date (Kind Code)

1987-02-03 (A)

### Application Number / Date

JP1986117704A / 1986-05-23

### Priority Number / Date / Country

GB198513113A / 1985-05-23 / GB

JP1986117704A / 1986-05-23 / JP

## Abstract

No Abstract exists for this Record

## Classes/Indexing

### IPC

IPC Code(1-7) **B01D 13/00** B01D 13/04 C08J 3/08 C08J 5/18 C08L 81/06 (7)

Current IPC-R	Invention	Version	Additional	Version
Advanced	C08J 5/18	20060101	-	-
	B01D 67/00	20060101		
	B01D 71/68	20060101		
	B01D 71/82	20060101		
	C08J 3/09	20060101		
	C08L 81/00	20060101		
	C08L 81/06	20060101		
Core	C08J 5/18	20060101	-	-
	B01D 67/00	20060101		
	B01D 71/00	20060101		
	C08J 3/02	20060101		
	C08L 81/00	20060101		
Subclass	-	-	-	-

### ECLA

B01D 67/00F10 B01D 71/68 C08J 3/09B+L81/06

### JP FI Codes

B01D 13/00 B; B01D 13/04 N; B01D 71/68 ; B01D 71/82 500 ; C08J 3/08 ; C08J 3/11 ; C08J 5/18 ; C08L 81/00 ; C08L 81/00 LRF; C08L 81/06 LRF

### JP F Terms

4D006: GA03; GA06; GA41; MA01; MA03; MA06; MA25; MA31; MB02; MB06; MC63 X; MC74 X; MC89; NA05; NA10; NA17; NA18; NA51; NA52; NA54; PB08; PB13

4F070: AA58; AB06; AC12; AC33; AC35; AC38; AC39; AC40; AC43; AC45; AC46; AC47; AC63; AC65; AC66; AE28; CB05; CB11

4F071: AA64; AA78; AA88; AB17 A; AC03 A; AC05 A; AC06 A; AC07 A; AC09 A; AC10 A; AC12 A; AC19 A; AE19 A; AG32; AH02; BA02; BB02; BC01; BC02; BC12; BC17

4J002: CN03 1; DE02 7; EB02 8; EC03 7; EC04 7; ED02 6; ED05 8; EE03 6; EF03 6; EH00 9; EH03 6; EL02 6; EL10 8; EN04 6; EN10 7; EP01 6; ES00 9; ET00 9; EU23 8; GD05; HA05

## DWPI Manual Codes

 Expand DWPI Manual Codes

## Legal Status

### INPADOC Legal Status

Get Family Legal Status

## Family

### Family

INPADOC Family (14)

Publication Number	Publication Date	Inventor	Assignee/Applicant	Title
GB198513113D0	1985-06-26	-	ICI PLC	POLYMER SOLUTIONS
DK198602439D0	1986-05-23	CARDEW PETER TOWNSEND	ICI PLC	POLYMEROPLOESNING
GR19861333A1	1986-08-27	PETER CARDEW TOWNSEND	ICI PLC	POLYMER SOLUTIONS
DK198602439A	1986-11-24	CARDEW PETER TOWNSEND	ICI PLC	POLYMEROPLAESNING
AU198657828A	1986-11-27	CARDEW PETER TOWNSENT	ICI PLC	SULPHONATED POLYARYLETHERSULPHONE SOLUTIONS
EP203755A2	1986-12-03	Cardew Peter Townsend	IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC	Polymer solutions
JP62025159A	1987-02-03	PIITAA TAUNZENDO KAADEYUU	ICI PLC	SULFONATED POLYARYL ETHER SULFONE SOLUTION, PRODUCTION OF ASYMMETRIC SEMIPERMEABLE MEMBRANE AND PURIFYING METHOD
ZA198603713A	1987-02-25	CARDEW PETER TOWNSEND	ICI PLC	POLYMER SOLUTIONS
ES555280D0	1987-07-16	-	ICI PLC	PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA SOLUCION A BASE DE UNA POLIARILETERSULFONA SULFONADA
ES198707428A1	1987-10-16	-	ICI PLC	PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA SOLUCION A BASE DE UNA POLIARILETERSULFONA SULFONADA
EP203755A3	1988-01-07	Cardew Peter Townsend	IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC London SW1P 3JF	Polymer solutions
AU590882B2	1989-11-23	CARDEW PETER TOWNSEND	ICI PLC	SULPHONATED POLYARYLETHERSULPHONE SOLUTIONS
CA1276360C	1990-11-13	CARDEW PETER T	CARDEW PETER T	POLYMER SOLUTIONS
US5112892A	1992-05-12	Cardew Peter T.	Imperial Chemical Industries plc	Method for the production of an asymmetric semipermeable membrane from a solution of a sulfonated polyarylethersulfone

## Description

## Citations

### Citation



Expand Citing Patents (3)

Cited Patents (0)

Cited Non-patents (0)

### Other

No Other exists for this Record

Copyright 2007-2010 THOMSON REUTERS

Patent/Publication: US5112892A Method for the production of an asymmetric semipermeable membrane from a solution of a sulfonated polyarylethersulfone

## Bibliography

### DWPI Title

Solns. of sulphonated poly:aryl-ether-sulphone(s) in 3-component solvents, used to mfr. asymmetric semipermeable membranes for reverse osmosis or ultrafiltration

### Original Title

Method for the production of an asymmetric semipermeable membrane from a solution of a sulfonated polyarylethersulfone

### Assignee/Applicant

Standardized: **ICI PLC**

Original: Imperial Chemical Industries plc

### Inventor

Cardew Peter T.; Holmes David R.; Smith John W.

### Publication Date (Kind Code)

1992-05-12 (A)

### Application Number / Date

US1990578294A / 1990-09-06

### Priority Number / Date / Country

GB198513113A / 1985-05-23 / GB

US1990578294A / 1990-09-06 / US

## Abstract

### Abstract

A polymer solution contains a sulphonated polyarylethersulphone in a solvent mixture containing at least three components, where the solvent mixture has a delta-H in the range from 3 to 8.5; a delta-P in the range from 4 to 8 and a delta-D in the range 7.2 to 9.5 and each component of the solvent mixture is a liquid or low melting solid which is a non-solvent or poor solvent for the sulphonated polyarylethersulphone, and at least one of the components satisfies at least one of the conditions: < P>

a) said component has a delta-D of less than 8 when the value of delta-P is not more than 3; and

b) said component has a delta-H of greater than 3 when the value of delta-P is at least 8.5; and

c) said component has a delta-H of less than 8 when it contains at least one hydroxylic group; and

< P>d) said component is free of hydroxylic groups and has a delta-P which is greater than 3 and less than 8.5.

The solution can be used for the production of membranes suitable for use in reverse osmosis applications.

## Classes/Indexing

### IPC

IPC Code(1-7) **C08J 3/08** C08K 5/15 C08L 71/04 C08L 81/06

(7)

Current IPC-R	Invention	Version	Additional	Version
Advanced	C08J 5/18	20060101	-	-
	B01D 67/00	20060101		
	B01D 71/68	20060101		
	B01D 71/82	20060101		
	C08J 3/09	20060101		
	C08L 81/00	20060101		
	C08L 81/06	20060101		
Core	C08J 5/18	20060101	-	-
	B01D 67/00	20060101		
	B01D 71/00	20060101		
	C08J 3/02	20060101		
	C08L 81/00	20060101		

Subclass	-	-	-	-
----------	---	---	---	---

Original IPC-R	Invention	Version	Additional	Version
Advanced	B01D 67/00 B01D 71/68 C08J 3/09	20060101 20060101 20060101	-	-
Core	B01D 67/00 B01D 71/00 C08J 3/02	20060101 20060101 20060101	-	-
Subclass	-	-	-	-

#### ECLA

B01D 67/00F10 B01D 71/68 C08J 3/09B+L81/06

#### US Class

Current: **524/108**; 521/027; 521/064; 524/205; 524/465; 524/475; 524/592; 528/171; 528/381; 528/382; 528/388  
Original: **524/108**; 521/027; 521/064; 524/205; 524/465; 524/475; 524/592; 528/171; 528/381; 528/382; 528/388  
Field Of Search: 524/108, 524/205, 524/210, 524/364, 524/464, 524/465, 524/475, 524/592, 524/609, 521/027, 521/064

#### Locarno Class

-

#### DWPI Manual Codes

 Expand DWPI Manual Codes

### Legal Status

#### INPADOC Legal Status


Gazette Date	Code	Description
2000-07-25	FP -	EXPIRED DUE TO FAILURE TO PAY MAINTENANCE FEE 2000-05-12
1993-10-14	AS	ASSIGNMENT NORTH WEST WATER GROUP PLC, UNITED KINGDOM ASSIGNMENT OF ASSIGNORS INTEREST ASSIGNOR:IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC REEL/FRAME:006726/0252 1993-03-31

Get Family Legal Status

#### US Reassignments

 Expand Reassignments

#### US Litigation

 Expand Litigation

### Family

#### Family



Expand INPADOC Family (14)

### Claims

#### Claims

1. A method for the production of an asymmetric semipermeable membrane which method comprises forming a solution of a sulphonated polyarylethersulphone in a solvent mixture, casting the solution on a support to form a film on the support, immersing, in a coagulation bath, the cast film of the solution on the support and recovering a membrane from the coagulation bath, wherein the sulphonated polyarylethersulphone has repeating units of the formula (I):  $[(\text{Ph}-\text{O})_n \text{Ph}-\text{SO}_2]$  (I) wherein

- Ph represents a phenylene residue wherein at least some of the groups Ph are sulphonated; and
- n is 1 or 2 and the value of n can differ along the polymer chain; and
- wherein the solvent mixture has a delta-H in the range from 3 to 8.5; a delta-P in the range from 4 to 8 and a delta-D


in the range from 7.2 to 9.5 and the solvent mixture contains at least three components, each of which component has a melting point of not more than 50° C. and which is a non-solvent or poor solvent for the sulphonated polyarylethersulphone, wherein at least one component (I) of the solvent mixture is a compound which has a delta-H, a delta-P and a delta-D having values such that at least one of conditions (a), (b), (c) and (d) is satisfied:

- (a) delta-D is less than 8 when delta-P is not more than 3,
- (b) delta-H is greater than 3 when delta-P is at least 8.5;
- (c) delta-H is less than 8 when the compound contains at least one hydroxylic group;
- (d) delta-P is greater than 3 and less than 8.5 and the compound is free of hydroxylic groups; and at least in the presence of the sulphonated polyarylethersulphone, the solvent mixture forms a single liquid phase and none of the components of the solvent mixture reacts or complexes with another of the components of the solvent mixture or with the sulphonated polyarylethersulphone.


 Expand All Claims (20)

## Description


### Background/ Summary

 Expand Background/Summary

### Drawing Description

 Expand Drawing Description

### Description


 Expand Description

## Citations

### Citation

 Expand Citing Patents (4)

 Expand Cited Patents (7)

 Expand Cited Non-patents (8)

## Other

### Attorney / Agent

Cushman, Darby & Cushman


### Examiner

Michl, Paul R. / Szekely, Peter

### Related Applications

Parent/Child	Application Number	Filed Date	Publication Number	Publication Date	Type of Relationship	Status
P	US1986865832A	1986-05-22	-	-	Continuation	Abandoned
P	US198753579A	1987-05-22	-	-	Division	Abandoned

### Parent Case

 Expand Parent Case

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-25159

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 08 L 81/06  
B 01 D 13/00  
13/04

識別記号

LRF

庁内整理番号

2102-4J  
B-8014-4D  
N-8314-4D

⑭ 公開 昭和62年(1987)2月3日

※審査請求 未請求 発明の数 3 (全12頁)

⑮ 発明の名称 スルホン化ポリアリールエーテルスルホン溶液、非対称半透膜の製法、および精製方法

⑯ 特 願 昭61-117704

⑰ 出 願 昭61(1986)5月23日

優先権主張 ⑱ 1985年5月23日 ⑲ イギリス(GB) ⑳ 8513113

㉑ 発 明 者 ピーター タウンゼン イギリス国, マンチエスター, アームストン, デイビーハド カーデュー ルム, ウォーリングフオード ロード, 23

㉒ 出 願 人 インベリアル ケミカル イギリス国, エスダブリュ1ビー 3 ジエイエフ, ロンドン, ミルバンク, (番地なし), インベリアル ケミカル  
パブリック リミテッド カンパニー

㉓ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外4名  
最終頁に続く

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称

スルホン化ポリアリールエーテルスルホン溶液、  
非対称半透膜の製法、および精製方法

2. 特許請求の範囲

1. 溶剤混合物(この溶剤混合物は、3～8.5の範囲のデルターHと4～8の範囲のデルターPと7.2～9.5の範囲のデルターDとをもち、そしてスルホン化ポリアリールエーテルスルホンの非溶剤または貧溶剤である液体または低融点固体である成分少なくとも3種を含有するものとする)中のスルホン化ポリアリールエーテルスルホンの溶液であって、前記溶剤混合物の少なくとも1つの成分(I)が、以下の条件(a)、(b)、

(c) および/または(d)の少なくとも1つを満足する値のデルターHとデルターPとデルターDをもつ化合物であり:

(a) デルターPが3以下の場合にはデルターDは8未満であること、

(b) デルターPが8.5以上の場合にはデルター

Hは3より大きいこと、および/または

(c) 前記化合物がヒドロキシ基少なくとも1個を含む場合にはデルターHは8未満であること、

(d) デルターPは3より大きくしかも8.5未満であり、そして前記化合物はヒドロキシ基を含有しないこと、

そして、少なくともスルホン化ポリアリールエーテルスルホンの存在下においては前記溶剤混合物は単独液相を形成し、しかも、前記溶剤混合物のいずれの成分も溶剤混合物の他の成分ともしくはスルホン化ポリアリールエーテルスルホンと反応または複合体化はしないものである、前記のスルホン化ポリアリールエーテルスルホンの溶液。

2. 前記溶剤混合物が、

(Ⅱ) ヒドロキシ基少なくとも1個をもち、そしてデルターH値少なくとも8をもち、または、

(Ⅲ) デルターD値少なくとも8とデルターP値3以下とをもち、および/または

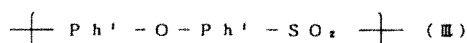
(Ⅳ) デルターP値少なくとも8.5とデルターH値3以下とをもつ化合物である成分少なくとも1

種を含むものである特許請求の範囲第1項記載の溶液。

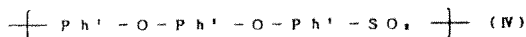
3. 前記溶剤混合物の成分(Ⅰ)が酢酸エチル、ホルムアミド、酢酸、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、1-ブタノール、酢酸無水物、アセトン、メチルエチルケトン、メシチルオキシドおよびジエチレントリアミンから選んだものであり、前記の所望成分(Ⅱ)がエタノール、2-プロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、水およびエタノールアミンから選んだものであり、前記の所望成分(Ⅲ)がモルホリン、1,4-ジオキサン、アニソール、四塩化炭素、クロロホルムおよび塩化メチレンから選んだものであり、そして前記の所望成分(Ⅳ)がプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、アセトニトリルおよびニトロメタンから選んだものである特許請求の範囲第1項または第2項記載の溶液。

4. 前記のスルホン化ポリアリールエーテルスルホンが式

式

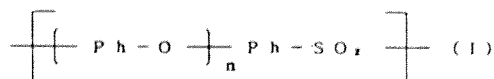


(式中、 $\text{Ph}^1$ は前記と同じ意味である)の繰返し単位とを、そして場合により式



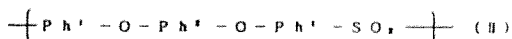
(式中、 $\text{Ph}^1$ は前記と同じ意味である)の繰返し単位を含む材料である特許請求の範囲第4項記載の溶液。

6. 溶剤混合物(この溶剤混合物は、3~8.5の範囲のデルターHと4~8の範囲のデルターPと7.2~9.5の範囲のデルターDとをもち、そしてスルホン化ポリアリールエーテルスルホンの非溶剤または貧溶剤である液体または低融点固体である成分少なくとも3種を含有するものとする)中のスルホン化ポリアリールエーテルスルホンの溶液であって、前記溶剤混合物の少なくとも1つの成分(Ⅰ)が、以下の条件(a)、(b)、(c)および/または(d)の少なくとも1つを



(式中、Phはフェニレン残基であり、Ph基の少なくとも一部はスルホン化されているものとし、そしてnは1または2であって、nの値はポリマー鎖に沿って変化することができるものとする)の繰返し単位を含むものである特許請求の範囲第1項から第3項までのいずれか1項に記載の溶液。

5. 前記のスルホン化ポリアリールエーテルスルホンが式



(式中、 $\text{Ph}^1$ はフェニレン残基であり、 $\text{Ph}^2$ は $-\text{SO}_2$ 、M基1個または2個を含むフェニレン残基であり、Mは水素原子、金属原子および/またはNR<sub>2</sub>基であり、ここでM基は同じかまたは異なるものであることができ、そしてM基の割合は $-\text{SO}_2$ 基の満たされていない原子価と充分に結合するものであるものとする)の繰返し単位と

満足する値のデルターHとデルターPとデルターDとをもつ化合物であり：

(a) デルターPが3以下の場合にはデルターDは8未満であること、

(b) デルターPが8.5以上の場合にはデルターHは3より大きいこと、および/または

(c) 前記化合物がヒドロキシ基少なくとも1個を含む場合にはデルターHは8未満であること、

(d) デルターPは3より大きくしかも8.5未満であり、そして前記化合物はヒドロキシ基を含有しないこと、

そして、少なくともスルホン化ポリアリールエーテルスルホンの存在下においては前記溶剤混合物は単独液相を形成し、しかも、前記溶剤混合物のいずれの成分も溶剤混合物の他の成分ともしくはスルホン化ポリアリールエーテルスルホンと反応または複合体化はしないものである、前記のスルホン化ポリアリールエーテルスルホンの溶液を形成し、その溶液を支持体上に流延して支持体上にフィルムを形成し、その支持体上の溶液の流延フ



特開昭62-25159(3)

フィルムを凝固浴に浸漬し、そしてその凝固浴から膜を回収することを含んでなる、非対称半透膜の製法。

7. 溶剤混合物(この溶剤混合物は、3~8.5の範囲のデルターHと4~8の範囲のデルターPと7.2~9.5の範囲のデルターDとをもち、そしてスルホン化ポリアリーールエーテルスルホンの非溶剤または貧溶剤である液体または低融点固体である成分少なくとも3種を含有するものとする)中のスルホン化ポリアリーールエーテルスルホンの溶液であって、前記溶剤混合物の少なくとも1つの成分(1)が、以下の条件(a)、(b)、

(c)および/または(d)の少なくとも1つを満足する値のデルターHとデルターPとデルターDとをもつ化合物であり:

(a) デルターPが3以下の場合にはデルターDは8未満であること、

(b) デルターPが8.5以上の場合にはデルターHは3より大きいこと、および/または

(c) 前記化合物がヒドロキシ基少なくとも1個

を含む場合にはデルターHは8未満であること、  
(d) デルターPは3より大きくしかも8.5未満であり、そして前記化合物はヒドロキシ基を含有しないこと、

そして、少なくともスルホン化ポリアリーールエーテルスルホンの存在下においては前記溶剤混合物は単独液相を形成し、しかも、前記溶剤混合物のいずれの成分も溶剤混合物の他の成分もしくはスルホン化ポリアリーールエーテルスルホンと反応または複合体化はしないものである、前記のスルホン化ポリアリーールエーテルスルホンの溶液を形成し、その溶液を支持体上に流延して支持体上にフィルムを形成し、その支持体上の溶液の流延フィルムを凝固浴に浸漬し、そしてその凝固浴から膜を回収することによって製造した非対称半透膜を使用して、逆浸透または限外濾過を行うことにより、塩水または水性産業排水液を精製する方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明はポリマー材料の溶液に関し、そして

さらに詳しくは、スルホン化されたポリアリーールエーテルスルホンの非対称半透膜の製造のための前記溶液の使用に関する。

(従来の技術)

限外濾過及び逆浸透のごとき分離工程において有用な膜はポリマー材料の溶液を注型又は流延することにより製造することができる。逆浸透のために使用することができる非対称半透膜は、フィルム形成性イオン交換材料の溶液を支持体上に注型又は流延し、そして次に該イオン交換材料のための非溶剤を用いてフィルムを凝固せしめることにより製造することができる。非対称半透膜は、膜の活性層として機能する薄い緻密層と該活性層のための補強支持体として機能する一層厚い多孔性層を有することにより特徴付けられる。

英国特許№1258851 明細書は特殊な構造を有するスルホン化されたポリアリーールエーテルスルホンを開示している。これらの材料は、イオン交換樹脂として、そして電気透析、燃料セル用、浸透

及び逆浸透を含む多数の用途のための膜の製造に適するものとして開示されている。ヨーロッパ特許№8894明細書は、簡単に且つ容易に調節することができるスルホン化技法により製造される他のスルホン化ポリアリーールエーテルスルホンを開示しており、そしてこれらの材料もまた脱塩及び他の工程のための膜を製造するのに使用される。

スルホン化されたポリアリーールエーテル、例えばスルホン化されたポリアリーールエーテルスルホンの溶液の製造のために、該ポリマーのための種々の既知の溶剤、特にジメチルホルムアミド及びジメチルスルホキシドのごとき非プロトン性極性溶剤が提案されている。これらの溶剤を単独で使用することができるが、注型又は流延溶液は液体の混合物及び/又は膨潤剤を含有することが好ましく、そしてポリマーのための非溶剤である少なくとも1種類の材料、例えば水を含有することが好ましく、このような非溶剤はポリマーフィルムの凝固及び前記の非対称構造の形成を促進する。

本発明者等の先行して公開されていないヨーロ

ッパ特許出願公開No142973において、本発明者等は特定の成分を含有する溶剤中のスルホン化ポリアリールエーテルスルホンの溶液を開示している。このような溶液を使用することにより、フラックス(flux)性と塩拒絶性の有用な組合わせを有する非対称半透膜を製造することができる。本発明者等は今や、非対称半透膜の製造のために適当なポリマー溶液を得るために他の溶剤混合物を使用することができることを見出した。

本発明によれば、溶剤混合物(この溶剤混合物は、3～8.5の範囲のデルターHと4～8の範囲のデルターPと7.2～9.5の範囲のデルターDとをもち、そしてスルホン化ポリアリールエーテルスルホンの非溶剤または貧溶剤である液体または低融点固体である成分少なくとも3種を含有するものとする)中のスルホン化ポリアリールエーテルスルホンの溶液であって、前記溶剤混合物の少なくとも1つの成分が、以下の条件(a)、(b)、(c)および/または(d)の少なくとも1つを満足する値のデルターHとデルターPとデルター

Dとをもつ化合物であり：

(a) デルターPが3以下の場合にはデルターDは8未満であること、

(b) デルターPが8.5以上の場合にはデルターHは3より大きいこと、および/または

(c) 前記化合物がヒドロキシ基少なくとも1個を含む場合にはデルターHは8未満であること、

(d) デルターPは3より大きくしかも8.5未満であり、そして前記化合物はヒドロキシ基を含有しないこと、

そして、少なくともスルホン化ポリアリールエーテルスルホンの存在下においては前記溶剤混合物は単独液相を形成し、しかも、前記溶剤混合物のいずれの成分も溶剤混合物の他の成分ともしくはスルホン化ポリアリールエーテルスルホンと反応または複合体化はしないものである、前記のスルホン化ポリアリールエーテルスルホンの溶液が提供される。

以下、本明細書においては前記のスルホン化ポリアリールエーテルスルホンを簡単のために「ス

ルホン化ポリスルホン」と称することがある。また、本明細書において「成分(I)」とは、デルターH、デルターPおよびデルターDが条件(a)、(b)、(c)および/または(d)の少なくとも1つを満足する溶剤混合物の少なくとも1種の成分を意味する。

前記の溶剤混合物は、前記成分(I)に関して述べた要件を満足する化合物1種より多くを含有することができる。しかしながら、前記溶剤混合物は、条件(a)、(b)、(c)および/または(d)のいずれかを満足しない化合物1種またはそれ以上を含有することができる。従って、前記の溶剤混合物は成分(I)少なくとも1種の他に、

(II) ヒドロキシ基少なくとも1個をもち、そしてデルターH値少なくとも8をもち、または、

(III) デルターD値少なくとも8とデルターP値3以下とをもち、または

(IV) デルターP値少なくとも8.5とデルターH値3以下とをもつ化合物である成分少なくとも1

種を含むものであることができる。

溶剤混合物の前記の追加的成分を以下簡単にそれぞれ成分(II)、成分(III)および成分(IV)と称することがある。本発明の溶剤混合物は成分(I)少なくとも1種と場合により成分(II)、成分(III)および/または成分(IV)の各々を1種またはそれ以上含有する。

溶剤混合物の成分は雰囲気温度において液体または低融点固体である。本明細書において「低融点固体」とは、雰囲気温度において固体であり、50℃以下の融点をもつ材料を意味する。溶剤混合物の成分はスルホン化ポリアリールエーテルスルホンの存在下で単一液相を形成することが好ましいが、若干の溶剤混合物はスルホン化ポリアリールエーテルスルホンを添加した際にのみ単一液相を形成する。

溶剤混合物に関しておよびその成分に関して、デルターH、デルターDおよびデルターPが関係する。デルターH、デルターDおよびデルターPは溶剤混合物の、および溶剤混合物成分である各

材料の溶解度パラメータの成分であり、以下の式で表わされる。

$$(\text{デルタ}-O)^2 = (\text{デルタ}-H)^2 + (\text{デルタ}-D)^2 + (\text{デルタ}-P)^2$$

ここで、デルタ-Oは溶解度パラメータであり、そして次のように表現される。

$$(\text{デルタ}-O) = \left[ \frac{\Delta E_v}{V} \right]^{\frac{1}{2}}$$

ここで、

$\Delta E_v$  はモル凝集エネルギーであって、およそ  $\Delta H - RT$  に等しく；

$\Delta H$  は蒸発潜熱であり；

$R$  は気体定数であり；

$T$  は絶対温度であり；そして

$V$  はモル容である。

さらに詳しくは、デルタ-Hは溶解度パラメータの水素結合成分であり、デルタ-Dは溶解度パラメータの分散成分であり、そしてデルタ-Pは溶解度パラメータの極性成分である。

条件(b)を満足する。酢酸(デルタ-D 7.1、デルタ-P 3.9 およびデルタ-H 6.6)、2-エトキシエタノール(デルタ-D 7.85、デルタ-P 4.5 およびデルタ-H 7.0) および2-ブトキシエタノール(デルタ-D 7.76、デルタ-P 3.1 およびデルタ-H 5.9)はそれぞれヒドロキシ基を含有し、デルタ-H 8未満であるので、条件(c)を満足する。1-ブタノールはデルタ-D 7.81、デルタ-P 2.8 およびデルタ-H 7.7であり、ヒドロキシ基を含有するので、条件(a)および(c)を満足する。ヒドロキシ基を含有せず、デルタ-Pが3より大で8.5未満の化合物としては、無水酢酸(デルタ-D 7.5、デルタ-P 5.4 およびデルタ-H 4.7)、(デルタ-D 7.58、デルタ-P 5.1 およびデルタ-H 3.4)、メチルエチルケトン(デルタ-D 7.77、デルタ-P 4.4 およびデルタ-H 2.5) 酸化メシチル(デルタ-D 7.97、デルタ-P 3.5 およびデルタ-H 3.0)、ジエチレントリアミン(デルタ-D 8.15、デルタ-P 6.5 およびデルタ-H 7.0)が含まれ、これらはすべ

溶解度パラメータの概念は科学文献中の多くの報告、例えば特にC.M.Hansen, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 8, 1969年3月、2~11頁に検討されている。溶解度パラメータが考慮されている他の報告は、例えばChemical Reviews, 75 (1975) 731-753頁；及びKirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology" 第2版、増刊号(1971) 889-910頁である。

デルタ-H、デルタ-D及びデルタ-Pの一欄表はHansenの報告に記載されており、そしてこれらを用いて溶剤混合物の成分(I)として、および所望成分(II)、(III)および(IV)として使用するために適当な材料を決定することができる。成分(I)として使用する材料としては、条件(a)、(b)、(c)および/または(d)の1種またはそれ以上を満足する材料が含まれる。酢酸エチルはデルタ-D 7.44、デルタ-P 2.6 およびデルタ-H 4.5をもち、従って条件(a)を満足する。ホルムアミドはデルタ-D 8.4、デルタ-P 12.8およびデルタ-H 9.30をもち、従って

条件(d)を満足する。溶剤混合物は成分(I)の化合物だけを含むものであることができ、この型の混合物としては、特に、アセトンまたはメチルエチルケトンとホルムアルデヒドとジエチレントリアミン；酢酸、無水酢酸、2-エトキシエタノールまたは2-ブトキシエタノールとメチルエチルケトンとホルムアミド；2-エトキシエタノールまたは2-ブトキシエタノールとアセトンとホルムアミドが含まれる。

溶剤混合物の所望成分(II)として使用する好ましい材料は、デルタ-H 8以上、デルタ-D 8以下、デルタ-P 6以上をもつものである。特に好ましい材料は、デルタ-H 10より大、デルタ-D 8未満およびデルタ-P 6以上のものである。Hansenの論文によれば、デルタ-Hの必要な値をもつ材料は僅かであり、好ましい材料の要件を満足するものは更に少ない。所望成分(II)として使用することのできる材料としては、エタノール、2-プロパノールおよびエチレングリコールが含まれ、好ましい材料としては例えばジエチレング

リコール、水およびエタノールアミンがある。

溶剤混合物の所望成分(Ⅲ)として使用する好ましい材料は、デルターH 4以下、デルターD 8以上、デルターP 3以下をもつものである。この要件を満足する材料としてはモルホリンがあり、そして好ましい材料としては特に1,4-ジオキサン、アニソール、四塩化炭素、クロロホルムおよび塩化メチレンがある。フランおよびテトラヒドロフランは成分(Ⅲ)として使用する好ましいデルターD値、デルターP値およびデルターH値をもっているが、スルホン化ポリスルホンと複合体化する傾向があるので、除外される。多数の炭化水素特に環式炭化水素がデルターD、デルターPおよびデルターHの好ましい値をもっているが、スルホン化ポリスルホンの存在下でさえも、溶剤混合物の成分(Ⅰ)、(Ⅱ)および/または(Ⅳ)として使用する多数の他の材料と共に単一相混合物を形成しない。

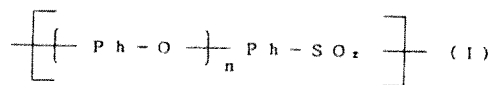
溶剤混合物の所望成分(Ⅳ)として使用する好ましい材料は、デルターH 3以下、デルターD

7.5以上、デルターP 8.5以上をもつものである。好ましい要件を満足する材料としては、特に、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、アセトニトリルおよびニトロメタンが含まれる。

前記の溶剤混合物は、成分(Ⅰ)である化合物少なくとも1種を含み、そして成分(Ⅱ)、(Ⅲ)および/または(Ⅳ)である化合物1種またはそれ以上を場合により含有することができる。各成分およびその割合は、得られる溶剤混合物が特定範囲内のデルターH、デルターPおよびデルターDの値をもつものにする必要がある。溶剤混合物は3種類の成分だけを含むことが好ましい。成分(Ⅰ)少なくとも1種と成分(Ⅱ)、成分(Ⅲ)および成分(Ⅳ)の少なくとも1種とを含む溶剤混合物としては、特に、1,4-ジオキサン、アセトニトリルおよびホルムアミド(成分(Ⅲ)、(Ⅳ)および(Ⅰ))；1,4-ジオキサン、メチルエチルケトンおよびホルムアミド(成分(Ⅲ)、(Ⅰ)および(Ⅰ))；エチレングリコール、エタノールおよびアセトン(成分(Ⅱ)、(Ⅱ)お

および(Ⅰ))；ならびに2-プロパノール、アセトンおよびホルムアミド(成分(Ⅱ)、(Ⅰ)および(Ⅰ))が含まれる。

溶剤混合物中に溶解するスルホン化ポリスルホンは好ましくは、次の式(Ⅰ)



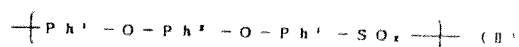
(式中、Phはフェニレン残基、好ましくはパラ-フェニレン残基を表わし、この基Phの少なくとも幾らかはスルホン化されており；そして

nは1又は2であり、そしてポリマー鎖にそって異なることができるものとする)

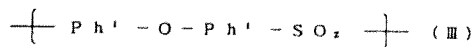
で表わされる反復単位を有するものである。

nの値が1のみ、又は2のみであるスルホン化ポリスルホンでもよいが、幾つかの反復単位についてはnが1であり、そして他の反復単位についてはnが2であるようなコポリマーを使用するのが好ましく、このタイプのポリマーは特にヨーロッパ特許№8894明細書中に記載されている。好ま

しいポリマーは次の式(Ⅱ)



で表わされる反復単位を、次の式(Ⅲ)



で表わされる反応単位と共に有する。

上記式において、

Ph<sup>1</sup>はフェニレン残基、好ましくはパラ-フェニレン残基を表わし；

Ph<sup>2</sup>は1個又は2個の基-SO<sub>2</sub>Mを有するフェニレン残基、好ましくはパラ-フェニレン残基を表わし；

Mは水素原子、金属原子及び/又は基NR<sub>2</sub>であって、基Mは同一であり又は異っており、そして基Mの比率は基-SO<sub>2</sub>で満たされていない原子価と結合するのに十分なものであり；そして

Rは水素原子又はアルキル基である。

スルホン化ポリスルホンはまた、次の式(Ⅳ)

以下余白

特開昭62-25159(7)



(式中、 $\text{Ph}^1$  は前記の通りである)

で表わされる反復単位を式(II)及び式(III)で表わされる反復単位と共に有する一定比率の非スルホン化コポリマーを含有することができる。

式(II)の反復単位において、 $\text{Ph}^2$  がオルト-又はパラ-フェニレン残基であれば典型的には1個の基 $-\text{SO}_3\text{M}$ が存在し、他方 $\text{Ph}^2$  がメタ-フェニレン残基であれば典型的には2個の基 $-\text{SO}_3\text{M}$ が存在する。 $\text{Ph}^2$  がオルト-フェニレン残基である場合、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 基は一方のエーテル基に対してパラ位であり他方のエーテル基に対してメタ位である位置に存在し、これ以上のスルホン化は $-\text{SO}_3\text{M}$ を相互にメタ-に位置せしめる。 $\text{Ph}^2$  がパラフェニレン残基である場合、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 基は一方のエーテル基に対してオルト位であり他方のエーテル基に対してメタ位の位置に存在する。 $\text{Ph}^2$  がメタフェニレン残基である場合、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 基は一方のエーテル結合

に対してオルト位であり他方のエーテル基に対してパラ位である位置に存在する。

スルホン化コポリマーは、反復単位(III)及び(IV)から成るコポリマーをスルホン化することによって製造することができる。このスルホン化は、コポリマーを濃硫酸(98W/W%)に周囲温度にて溶解し、そしてこの混合物を、式(IV)の反復単位中のサブユニット $-\text{O} - \text{Ph}^1 - \text{O} -$ を実質上すべてスルホン化するのに十分な時間にわたって攪拌することにより容易に行うことができる。スルホン化にかけられるコポリマーは適切には1~99モル%のユニット(IV)及び対応する99~1モル%のユニット(III)を有し、そして特に2.5~67モル%のユニット(IV)及び対応する97.5~33モル%のユニット(III)を有する。スルホン化は少なくとも90%のユニット(IV)をユニット(II)に転換するように行うのが望ましい。濃硫酸を用いるスルホン化はヨーロッパ特許№8894明細書に記載されている。

スルホン化ポリスルホン は高分子量のポリマー

材料であって、該ポリマーの換算粘度(RV)

(25℃にて、ジメチルホルムアミド中、該ポリマーの1重量%溶液として測定される)は0.2以上、そして好ましくは0.4以上である。ポリマーは2.5までのRVを与えるものであってもよいが、ポリマーのRVは2.0を超えないことが一般に望ましい。

スルホン化されるべきコポリマーは、便利には、所望の反復単位(III)及び(IV)をもたらすモノマー混合物を用いて調製され、そしてこのためにユニット(III)及び(IV)はポリマー鎖にそってランダムに分布する。従って、スルホン化コポリマー中では、ユニット(II)〔及び(IV)〕、並びに(III)もまたポリマー鎖にそってランダムに分布する。

スルホン化ポリスルホンは基 $-\text{SO}_3\text{M}$ を含有し、ここでMは水素、金属原子又は基 $\text{NR}_4$ であることができる。Mが2価金属原子、特にアルカリ土類金属であるスルホン化ポリスルホンは本発明者等の先行して公表されていないヨーロッパ特

許出願公開№145305の対象であり、この明細書はさらにこのような2価金属塩の製造方法、及び非対称半透膜の製造のためのその使用を開示している。

この明細書において開示されるように、溶剤混合物の成分及びその比率が、該溶剤混合物が特定された範囲のデルターH、デルターP及びデルターDを有するようなものであることが好ましい。好ましい溶剤混合物はデルターDが7.5以上の値をもつものである。本発明者等は、デルターH、デルターP及びデルターDの好ましい値はスルホン化ポリスルホンの性質に依存し、そして2価金属塩が使用される場合、デルターHの好ましい値はさらに限定された範囲内、特に4~5.5の範囲内にあることを見出した。

この発明に従って使用される溶剤混合物は前記の系を包含する。

溶剤混合物の各成分はスルホン化ポリスルホンの非溶剤または貧溶剤であり、そのポリマーは代表的には各成分中に5重量%以下、好ましくは1

重量%未満、特に0.1重量%未満しか溶解しない。

スルホン化ポリスチレンは溶剤混合物中に好ましくは10重量%以上、さらに好ましくは15重量%以上、特に20重量%以上、例えば25~30重量%で溶解する。溶剤混合物中に溶解するポリマーの量は、得られた溶液が膜に注型又は流延することができる量であり、そしてこれは溶剤混合物の成分に依存するのみならず、スルホン化ポリスルホン、ポリマーの分子量、及びポリマーのスルホン化の程度にも依存する。

後でさらに詳細に検討するように、この発明の溶液に膜の製造のために使用することができる。

1,4-ジオキサンとアセトニトリルとホルムアミドとからなる；1,4-ジオキサンとメチルエチルケトンとホルムアミドとからなる；およびエチレングリコールとエタノールとアセトンとからなる溶剤混合物を使用して、Mが水素原子であるスルホン化ポリスルホンから膜を製造した。

溶剤混合物の少なくとも1つの成分が、溶液を

注型又は流延する条件下で揮発であり、そして少なくとも部分的に揮発することが好ましい。好ましくは、溶剤混合物の残りの成分は、揮発性成分の幾らか又はすべての揮発によりスルホン化ポリスルホンが溶剤混合物の残りの成分中で不溶性になるようなものである。

前記したとおり、広範な溶剤混合物を使用することができる。式(II)および式(III)の繰返し単位ならびに場合により式(IV)の繰返し単位を含有するスルホン化ポリスルホンのために、アセトニトリルと1,4-ジオキサンとホルムアミドとからなる混合物(アセトニトリル20重量%以上と1,4-ジオキサン35重量%以上とホルムアミド30重量%以下とを含み、3成分の合計量が100重量%になるものとする)から満足することのできる溶剤混合物を得た。好ましいものは、ホルムアミド20~30重量%と、アセトニトリル20~40重量%と、1,4-ジオキサン35~55重量%とを含み、3成分の合計重量が100重量%となる混合物である。他の溶剤混合物は1,4-ジオキ

サンとメチルエチルケトンとホルムアミドとからなり、1,4-ジオキサン15重量%以上、メチルエチルケトン30重量%以上、ホルムアミド45重量%以下を含み、そして3成分の合計量が100重量%であるものである。適当な混合物は1,4-ジオキサン20~30重量%、メチルエチルケトン40~50重量%およびホルムアミド25~40重量%を含み、3成分の合計量が100重量%であるものである。別の溶剤混合物は、エチレングリコール、エタノールおよびアセトンとからなり、エチレングリコール10重量%以上、エタノール5重量%以上およびアセトン85重量%以下を含み、そして3成分の合計量が100重量%であるものである。適当な混合物は、エチレングリコール15~25重量%、エタノール5~15重量%およびアセトン60~80重量%を含み、3成分の合計量が100重量%のものである。

任意の特定のスルホン化ポリスルホンにとっての最も適当な混合物は、基本のポリマー構造(すなわち非スルホン化材料)に依存するだけでなく、

ポリマーのスルホン化比にも依存する。本明細書において「スルホン化比」とは、スルホン化ポリマー中のスルホン化フェニレン残基の数対スルホン化ポリマー中の未スルホン化フェニレン残基の数の比を意味する。このスルホン化比は $C^{13}N$ 、M、Rによって測定するのが好ましいが、IR技術を使用することもできる。しかしながら、本発明者が見出したところによると、滴定(これはポリマーのイオン交換容量の測定値を与える)が一般に示すスルホン化の程度は、NMRまたはIRによる測定よりも低い。従って、滴定を使用することはできるが、スルホン化比の測定用として好ましい技術ではない。一般に、スルホン化比の低いポリマーの場合には、溶剤混合物のデルターHおよびデルターPの値を低下させた溶剤混合物が必要である。或る任意のスルホン化ポリマーにとって最も適した混合物は試験によって簡単に確認することができる。

前記の溶液の調製は、任意の適当な形状(例えば粉末、チップ、顆粒)のスルホン化ポリスルホ

ンを混合溶剤中に溶解して、好ましくはスルホン化ポリスルホン10～40重量%を含有する溶液を形成することによって実施することができる。

ポリマーの溶解および支持体上への流延は雰囲気温度で実施することができるが、所望により、より低温またはより高温例えば0℃～100℃を使うこともできる。しかしながら、その温度は溶剤混合物のいずれの成分の沸点よりも低くすべきである点に注意されたい。

前記溶剤混合物中のスルホン化ポリスルホンの溶液は、膨潤剤を含有することができる。膨潤剤としては広範な材料を使用することができ、代表的には水溶性化合物特に二官能性カルボン酸である。マレイン酸が適当な膨潤剤である。膨潤剤の量は、特定の膨潤剤、スルホン化ポリスルホンおよび溶剤混合物に依存するが、一般には全組成物（膨潤剤、スルホン化ポリスルホンおよび溶剤混合物）の重量の少なくとも1%であり、通常は全組成物の重量の10%を超えない。

スルホン化ポリスルホン溶液を、支持体上での

流延によって膜に成形する。支持体上での流延は本質的に雰囲気温度で実施することができるが、所望により、より低温またはより高温を使用することができる。支持体は例えば非孔質平面例えばガラス板または金属板であることができ、あるいは多孔質支持体例えば織物であることができる。そして、適当な場合には、平面以下の形状をもっていることができる。充分な量の溶液を通常の方法で支持体上に流延すると所望の厚さ（必要により、適当な機械的手段によって調整することができる）のフィルムが得られる。製造するフィルムの厚さは好ましくは20μm～300μm、最も好ましくは50～250μm、特に75～200μmである。あるいは、中央マンドレルをもつダイに前記溶液を押し出し、一部の溶剤を蒸発させ、続いて繊維を凝固浴に通すことによって中空繊維を製造することができる。

支持体上の液体フィルムを短時間例えば10秒間～5分間雰囲気にさらすことによって支持体上の液体フィルムから溶剤混合物の少なくとも1つの

成分を少なくとも部分的に蒸発させてから、凝固浴に支持体上のフィルムを浸漬するのが有利である。凝固浴は水溶液例えば無機塩例えば塩化ナトリウムまたは硝酸ナトリウムの溶液を含むことができ、あるいは例えば前記溶剤混合物の成分1種またはそれ以上から形成した液体混合物または非溶剤液体であることができる。凝固浴は金属塩例えば塩化ナトリウムまたは硝酸ナトリウムの水溶液であることが好ましい。フラックス性のより高い膜を得るためには、凝固浴は、膜の流延に使用した溶剤混合物の成分1種またはそれ以上と水との混合物であることができる。凝固浴の温度は一般に-20℃～60℃、好ましくは5℃以下である。凝固処理は1分間～数時間例えば5～60分間であることができる。

凝固処理後、膜を回収する。非孔質支持体の場合には膜を支持体から引き離すが、多孔質支持体の場合には膜が支持体に接着して残る。回収した膜は構造を緩和するために加熱処理にかけることができる。このような加熱処理は、高温代表的に

は70℃～150℃における無機塩水溶液中での浸漬を好ましくは含む。この加熱処理は、多孔質支持体例えば多孔質グラファイト、焼成ステンレススチールまたは非孔質支持体上の濾紙の間で膜を加圧（4～100 KN/m<sup>2</sup>）に置いて実施することができる。調製し、そして加熱処理（行う場合）の後で、膜を好ましくは蒸留水で洗浄していずれかの残留溶剤および/または遊離イオン種を除去し、そして続いて必要になるまで蒸留水中で貯蔵する。

本発明方法によって製造した膜は、通常の逆浸透または限外濾過の技術によって広範な水性または非水性溶液の処理に使用することができる。特に、水例えば塩水および産業排液の精製に使用することができる。前記の膜はガス分離に使用することもできる。

膜の物性のばらつきの可能性を減少させるために、流延溶液の調製工程、流延工程および凝固工程のすべての段階を、時間と温度と湿度との注意深い制御条件下で実施することが望ましい。流延およびその後の蒸発の際に、湿度が相対湿度約

65%を超えないこと、例えば相対湿度35～50%の範囲であることが好ましい。

本発明の膜を使用することのできる逆浸透セルを示す添付図面に沿って説明する。

セルは、膜(2)によって内部を2つの部分(セクション)に分けた閉鎖容器(1)からなる。膜(2)は多孔質材料例えば濾紙のシート(3)と接触し、シート(3)は多孔質板(4)(これは半透性ではなく、膜(2)の機械的変形の防止を補助する)によって支持される。膜(2)、シート(3)および多孔質板(4)はそれらの端部を縫めて固定し、端部付近の漏れを防止する。容器(1)は膜(2)によって大セクション(5)と小セクション(6)とに分割されている。大セクション(5)には、液体の供給および除去用に2本のパイプライン(7)(8)が設けてある。小セクション(6)にはパイプライン(9)が設けてある。使用する際には、加圧下の液体、例えば圧力4 MN m<sup>-2</sup>下の塩化ナトリウム希薄(約0.2重量%)水溶液を、パイプライン(7)から容器

(1)のセクション(5)に通し、パイプライン(8)から排出する。圧力を十分にして逆浸透を起こすと、一部分の水は膜(2)を通過してセクション(6)に入り、そこからパイプライン(9)を通過して排出される。この装置は雰囲気温度(約25℃)で運転することができるが、より高温を使用してもよい。連続法では、容器(1)のセクション(6)に更にパイプラインを接続することができ、これによって、収集すべき液体であるキャリア液体の連続流をセクション(6)に通す。その他の変形および変法を当業者に公知の態様で実施することができる。

#### (実施例)

以下、実施例によって本発明の各種の態様を説明するが、これは本発明を限定するものではない。以下の実施例において部および%は特に断らない限り重量による。

#### 例1～例3

前記で定義したユニット(Ⅱ)約20モル%と

前記で定義したユニット(Ⅲ)約80モル%(ここでPh<sup>1</sup>とPh<sup>2</sup>とはp-フェニレン残基であり、Mは水素原子である)とを含み、スルホン化比1:10でありそして前記で定義した換算粘度0.82のスルホン化ポリアリアルエーテルスルホンコポリマーを、25℃の温度で溶剤混合物に溶解して溶剤混合物中のコポリマー26重量%の溶液を得た。使用した溶剤混合物の詳細を以下の表1に示す。

表 1

例	溶剤混合物		デルター値 (a)
	成 分	重量%	
1	1,4-ジオキサン	4.5	{ D 8.44 P 6.3 H 4.6
	アセトニトリル	3.1	
	ホルムアミド	2.4	
2	1,4-ジオキサン	2.4	{ D 8.27 P 5.8 H 4.5
	メチルエチルケトン	4.5	
	ホルムアミド	3.1	
3	エチレングリコール	19.4	{ D 7.69 P 5.1 H 5.4
	エタノール	9.3	
	アセトン	71.3	

#### 表1の注

(a) 溶剤混合物のデルター値で、DはデルターD値、PはデルターP値そしてHはデルターH値である。

メッシュ寸法30μmのゲージを通して溶液を濾過し、20～30分間2000rpmで遠心分離した。

溶液をガラス板上に流延し、黄銅スプレダーを使用して所望の厚さのフィルムを板上に成形した。空気中で1分間蒸発した後、蒸留水中において約0℃で30分間浸漬することによってフィルムの凝固を実施した。ガラス板およびその上に成形された膜を水から除去し、ガラス板から膜を取りはずした。膜を蒸留水で洗浄し、試験に使うまで蒸留水中に貯蔵した。

回収した膜は、前記した型の装置を使用して試験した。その装置において、膜を多孔質支持体と接触させて配置し、その露出側(流延の際に空気にさらされた側)を、ゲージ圧600psi(4.14 MN m<sup>-2</sup>)および温度25℃で膜の表面を横切ってポンプ移送される塩化ナトリウム(0.2重量%)水



特開昭62-25159(11)

溶液の連続流にさらした。膜を通過した液体を分析した。こうした3種の実験の結果を表2に示す。

表 2

例 (b)	フィルムの厚さ (mm)	フラックス ( $\text{m}^3 \cdot \text{day}^{-1}$ ) (c)	S R (%) (d)
1	0.15	2.15	47.8
2	0.15	1.84	59.4
3	0.15	0.23	80.0

表2の注

(b) 例の番号は表1に示した溶剤混合物に相当する。

(c) フラックス (flux) は1日に膜 (1  $\text{m}^2$  の面積) を通過する溶液の体積 ( $\text{m}^3$ ) であり、 $\text{m}^3 \cdot \text{day}^{-1}$  で表わす。

(d) S Rは塩拒 (Salt Rejection) の%であり、膜セルに供給された溶液の導電率を測定し、そして膜を透過する溶液の導電率を測定し、更に関係式

$$\text{塩拒否 (\%)} = \left[ 1 - \frac{\text{透過液の導電率}}{\text{供給液の導電率}} \right] \times 100$$

から与えられる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による膜を使用することのできる逆浸透セルの説明図である。

1…容器; 2…膜; 5, 6…セクション;

7, 8, 9…パイプライン。

#### 特許出願人

インベリアル ケミカル インダストリーズ  
パブリック リミティド カンパニー

#### 特許出願代理人

弁理士 青 木 朗  
弁理士 西 銘 和 之  
弁理士 森 田 憲 一  
弁理士 山 口 昭 之  
弁理士 西 山 雅 也

以て余白

#### 第1頁の続き

⑥Int.Cl.<sup>4</sup>

C 08 J 3/08  
5/18

識別記号

CEZ  
CEZ

庁内整理番号

8115-4F  
8115-4F

⑦発 明 者 デイビッド ロバート  
ホームズ

イギリス国, チェシャー, フロツズハム, ブラツケン ウ  
エイ 13

⑦発 明 者 ジョン ウイリアム  
スミス

イギリス国, リバプール, ウォルトン, エイボン クロー  
ズ, 17

特開昭62-25159(12)

手続補正書(方式)

昭和61年8月7日

特許庁長官 黒田明雄 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第117704号

2. 発明の名称

スルホン化ポリアリールエーテルスルホン溶液、  
非対称半透膜の製法、および精製方法


3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 インベリアル ケミカル  
インダストリーズ パブリック  
リミティドカンパニー

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号  
静光虎ノ門ビル 電話 504-0721

氏名 弁理士(6579) 青木 朗   
(外4名)

5. 補正命令の日付

昭和61年7月29日(発送日)



手続補正書(自発)

昭和61年8月7日

特許庁長官 黒田明雄 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第117704号

2. 発明の名称

スルホン化ポリアリールエーテルスルホン溶液、  
非対称半透膜の製法、および精製方法


3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 インベリアル ケミカル  
インダストリーズ パブリック  
リミティドカンパニー

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号  
静光虎ノ門ビル 電話 504-0721

氏名 弁理士(6579) 青木 朗   
(外4名)

6. 補正の対象

明細書

7. 補正の内容

明細書の浄書(内容に変更なし)

8. 添附書類の目録

浄書明細書 1通

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

明細書(昭和61年8月7日付提出の浄書明  
細書)第17頁第14行の「デルターH4.7」、  
(デルターD7.58)を「デルターH4.7」、  
アセトン(デルターD7.58)と訂正します。